

## KINETIKA REAKSI SINTESIS 2,5 BIS (4-HIDROKSI-3-METOKSIBENZILIDIN) SIKLOPENTANON DARI VANILLIN DAN SIKLOPENTANON SECARA BATCH PADA TAHAP PENGADUKAN

**Imam Santosa**

Staf Pengajar Prodi Teknik Kimia, FTI-UAD Jogja  
Kampus III UAD, Jl Prof. Sopomo, SH, Warungboto, Janturan  
E-mail : [imamsuad@yahoo.com](mailto:imamsuad@yahoo.com)

### Abstrak

Senyawa 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon atau pentagamanuvon (PGV-O) merupakan salah satu modifikasi struktur senyawa kurkumin rantai tengah dimana gugus asetil aseton diganti dengan siklopentanon. Aktivitas PGV-O sebagai antioksidan dan anti-inflamasinya lebih baik dibanding kurkumin, sehingga sangat potensial untuk dikembangkan sebagai obat anti radang dan anti kanker baru di Indonesia. Untuk mengembangkan sintesis PGV-O menjadi skala industri perlu dicari kinetika reaksi dan variabel yang berpengaruh. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi vanilin dengan siklopentanon yang menghasilkan 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon (PGV-O) yang dijalankan secara batch, dengan membuat model reaksinya.

Vanillin seberat 45,7 gram (0,3 mol) ditambah dengan siklopentanon sebanyak 13,3 ml (0,15 mol) dimasukkan ke dalam gelas beker yang dilengkapi dengan pengaduk. Campuran diaduk dengan kecepatan 400 rpm. Reaksi dimulai dengan penambahan HCl sebanyak 0,15 mol sebagai katalis. Setiap selang waktu 3 menit diambil beberapa mg sampel untuk dianalisis secara spektrofotometri konsentrasi PGV-O yang terbentuk. Variabel penelitian ini adalah waktu (0-15 menit) dan suhu (30-70 °C). Teknik analisa data menggunakan metoda ralat rata-rata, rkuadrat, dan SSE.

Dengan model kinetika reaksi mengikuti shrinking core model (SCM), pada menit ke 0 sampai 15 dengan pengadukan disimpulkan difusi melalui lapisan film dan reaksi kimia mengontrol, sehingga persamaan yang tepat adalah :

$$\frac{t}{\tau_{12}} = \ln(1 - X_B)^{-0.5} + ((1 - X_B)^{-0.5} - 1)$$

**Kata kunci :** kinetika, SCM, PGV-O

### A. Latar Belakang

*Curcuma Longa, L.* atau kunyit secara tradisional telah lama dikenal sebagai bahan bumbu masakan, bahan pewarna makanan, kosmetika, pewarna tekstil dan pengobatan. Kurkumin adalah pigmen dan bahan aktif terbesar dalam rhizoma kunyit. Selain Kurkumin terdapat pula demetoksikurkumin dan bisdemetoksikurkumin yang hampir mirip strukturnya (Tonessen, 1988). Hal ini membuat isolasi kurkumin dari alam sulit dan mahal.

Eksplorasi senyawa kurkumin melalui sintesa kimia telah dilakukan pada tahun 1964 oleh Pabon yang menggunakan turunan benzaldehid (vanilin) dan turunan keton (komplek asetil aseton/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sebagai *starting material*. Pada tahun 1960 Kodak mensintesa senyawa 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon atau *pentagamavunon-O* (PGV-O) dengan cara kondensasi vanilin dengan siklopentanon dalam suasana asam yang digunakan dalam campuran pembuatan polimer *film forming photosensitive*. Aktivitas sebagai antioksidan dan anti-inflamasinya (Da'i, 1998) lebih baik dibanding kurkumin, sehingga sangat potensial untuk dikembangkan sebagai obat anti radang dan anti kanker baru di Indonesia.

Untuk mengembangkan sintesis PGV-O menjadi skala industri perlu dicari kinetika reaksi dan variabel yang berpengaruh, hal yang belum diteliti oleh peneliti sebelumnya. Pada penelitian ini dipilih proses batch, karena bahan baku yang mahal, waktu reaksi yang lama dan kapasitas produksi produk farmasi yang umumnya kecil.

## B. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi vanilin dengan siklopentanon yang menghasilkan 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon (PGV-O) yang dijalankan secara batch, dengan membuat model reaksinya. Beberapa variabel yang berpengaruh terhadap reaksi (waktu, suhu, dan kecepatan pengadukan) dipelajari.

## C. Tinjauan Pustaka

Senyawa 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon atau *pentagamavunon-O* (PGV-O) merupakan salah satu modifikasi struktur senyawa kurkumin rantai tengah dimana gugus asetil aseton diganti dengan siklopentanon. Analog kurkumin, 2,5 bis(4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon dapat dibuat dengan reaksi kondensasi antara vanillin dengan siklopentanon selama 2 hari dengan perbandingan stoichiometri 2:1 dengan katalisator asam klorida pekat satu bagian dengan tekanan dan suhu kamar (Sardjiman, 2000). Nugroho (1998) melakukan penelitian tentang variasi suhu pada proses pengadukan dalam proses sintesis PGV-O dan menemukan pada variasi suhu 28°C, 38°C, 48°C pada pengadukan diperoleh hasil (*yield*) 62,28 %, 62,06 % dan 60,46 %. Kurniawati (1999) meneliti metode analisis kuantitatif PGV-O dan heksagamanon-O secara spektrofotometri. Penetapan paling baik untuk PGV-O dengan pelarut NaOH 0,1 N dengan absorptivitas molar sebesar  $5,903 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  dan LOD 0,421  $\mu\text{m}$  dibanding pelarut etil asetat dan alkohol. Mosig dkk., (1997) mempelajari kinetika dan karakteristik termal hidrolisis *polysuccinimide*. Kinetika hidrolisa *polysuccinimide* dipelajari pada kisaran suhu 31-72°C dan pH 8-10,5. Pada suhu lebih tinggi dan pH lebih rendah sesuai dengan *shrinking core model*, reaksi kimia mengontrol kecepatan reaksi keseluruhan, dimana reaksi berorde satu terhadap konsentrasi hidroksil. Energi aktivasi reaksi sebesar 35 kJ/mol.

Reaksi yang terjadi antara vanilin padat (B) dengan siklopentanon cair (A) menjadi PGV-O (C) dan air (D) dalam suasana asam adalah :



Katalis asam berpengaruh pada konstanta kecepatan reaksi. Langkah-langkah reaksi antara siklopentanon cair dengan vanillin padat, didekati dengan *shrinking-core model*.

### Model 1 : difusi melalui cairan film mengontrol

Neraca masa untuk vanillin (B) pada satu partikel :

$$-r_B = \frac{-dN_B}{S_{ex}.dt} = \frac{-dN_B}{2\pi R(R+L).dt} = \frac{-2dN_A}{2\pi R(R+L).dt} = 2k_1C_{A0}(1-X_A) \dots\dots\dots(2).$$

Konversi reaksi di atas dapat dinyatakan dalam bentuk :

$$1-X_A = 1-X_B = \frac{\rho r_c^2 L}{\rho R^2 L} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 \dots\dots\dots(3).$$

Penyelesaian persamaan 2 memberikan :

$$t_l = \tau_l \ln(1-X_B)^{-0.5} \dots\dots\dots(4),$$

dengan  $\tau_l = \frac{\rho_B L R}{2(L+R)k_1 C_{A0}} \dots\dots\dots(5).$

### Model 2 : reaksi kimia mengontrol

Laju reaksi sebanding dengan luas permukaan padatan yang belum bereaksi dan tidak dipengaruhi oleh *cake*.

$$\frac{-dN_B}{2\pi r_c(r_c+L).dt} = \frac{-2dN_A}{2\pi r_c(r_c+L).dt} = 2k_r C_{A1} = 2k_r C_{A0}(1-X_A) \dots\dots\dots(6),$$

Penyelesaian persamaan (6) menghasilkan :

$$t_r = \tau_r ((1-X_B)^{-0.5} - 1) \dots\dots\dots(7),$$

dengan  $\tau_r = \frac{\rho_B R}{2k_r C_{A0}} \dots\dots\dots(8).$

### Model 3 : difusi melalui lapisan produk padat (*cake*) mengontrol

Laju reaksi A pada saat tertentu tergantung pada laju difusi A ke permukaan reaksi padatan.

$$\frac{-dN_A}{dt} = 2\pi r(r+L)Q_A = 2\pi R(R+L)Q_{As} = 2\pi r_c(r_c+L)Q_{Ac} \dots\dots\dots(9).$$

Dengan menganggap flux A dalam *cake* produk mengikuti hukum Fick's untuk difusi bolak-balik equimolar dengan  $Q_A$  dan  $dC_A/dr$  positif di dapat :

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dt} \dots\dots\dots(10).$$

Penyelesaian substitusi persamaan (10) ke persamaan (9) menghasilkan :

$$t_{De} = \tau_{De} [\ln(1 - X_B)^{0.5}]^2 \dots\dots\dots(11),$$

dengan  $\tau_{De} = \frac{\rho_B R^2}{4D_e C_{A0}} \dots\dots\dots(12).$

#### Model 4 : lebih dari satu regim mengontrol

Jika difusi melalui lapisan film, reaksi kimia dan difusivitas melalui *cake* mengontrol reaksi, maka persamaan modelnya dapat dinyatakan dalam bentuk :

$$-\frac{dN_B}{S_{ex}.dt} = \left[ \frac{2C_{A0}(1 - X_A)}{\frac{1}{k_l} + \frac{R(R+L)}{L.D_e.Ln \frac{r_c}{R}} + \frac{R(R+L)}{r_c(r_c+L)k_r.r_c}} \right] \dots\dots\dots(13).$$

Penyelesaian persamaan (13) :

$$t_{total} \left( \frac{1}{\tau_l} + \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{De}} \right) = Ln(1 - X_B)^{-0.5} + ((1 - X_B)^{-0.5} - 1) + [\ln(1 - X_B)^{0.5}]^2 \dots(14).$$

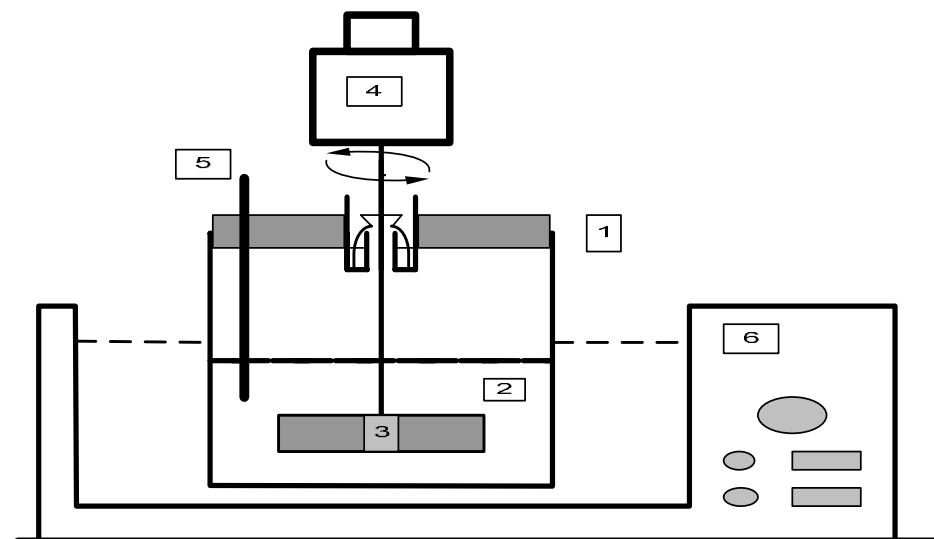
Sehingga untuk lebih dari satu regim mengontrol dapat dinyatakan :

$$t \left( \sum_i \frac{1}{\tau_i} \right) = \Sigma f(X_B \text{ regim yang mengontrol}) \dots\dots\dots(15).$$

#### D. Cara Penelitian.

Bahan yang digunakan adalah Vanillin ( $C_8H_8O_3$ ) teknis dengan kadar 99,8 % , Siklopentanon ( $C_5H_8O$ ) prosintesa dengan kadar 99,9 % dari E. Merck, HCl p.a sebagai katalis dengan kadar 37 %, NaOH 0,1 N sebagai pelarut untuk analisa spektrofotometri.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari gelas beker, water bath, termometer, pengaduk. Rangkaian alat percobaan di tunjukkan di Gambar 1.



Keterangan :

- |                          |               |
|--------------------------|---------------|
| 1. Tangki dengan penutup | 5. Termometer |
| 2. Larutan               | 6. Water Bath |
| 3. Pengaduk              |               |
| 4. Motor Penggerak       |               |

**Gambar 1. Rangkaian alat percobaan**

Water bath dihidupkan dan diset pada suhu reaksi. Vanillin seberat 45,7 gram (0,3 mol) dimasukkan ke dalam gelas beker, diikuti dengan siklopentanon sebanyak 13,3 ml (0,15 mol). Kemudian diaduk dengan kecepatan 400 rpm, setelah campuran homogen HCl sebagai katalis sebanyak 0,15 mol dimasukkan. Suhu reaksi dijaga dengan water bath. Pada 15 menit pertama setiap selang waktu 3 menit diambil beberapa miligram sampel diencerkan dengan NaOH 0,1 N agar dapat dianalisis secara spektrofotometri. Setelah itu pengadukan dihentikan dan analisis sampel dilakukan tiap 30 menit. Variabel yang dipelajari adalah suhu (30, 40, 50, 60, 70°C) dan waktu pada kisaran 3 sampai dengan 240 menit.

#### E. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Dengan model kinetika reaksi mengikuti *shrinking core model* (SCM), model Kinetika Reaksi Tahap pengadukan selama 0 sampai 15 menit.

Hubungan antara  $k_r$  dengan  $T$  mengikuti persamaan Arrhenius dengan persamaan :

$$k_{r1} = 436,06 e^{-6221,6/T} \dots\dots\dots(16).$$

Kenaikan nilai  $k_r$  tiap 10°C selama waktu pengadukan dapat dilihat di Tabel 1.

**Tabel 1. Kenaikan nilai konstanta kecepatan reaksi ( $k_r$ ) tiap 10°C pada tahap pengadukan dengan kecepatan 400 rpm.**

No.	Suhu, °C	Nilai $k_r$ perhitungan, m/s	$k_{n+1}/k_n$
1	30	$5.2728.10^{-07}$	1.927
2	40	$1.01612.10^{-06}$	1.850
3	50	$1.88022.10^{-06}$	1.783
4	60	$3.3529.10^{-06}$	1.724
5	70	$5.78076.10^{-06}$	0

Kenaikan nilai konstanta kecepatan reaksi tiap 10°C tidak konstan, mendekati 2 pada reaksi suhu rendah dan 1,5 pada suhu tinggi, sehingga dapat dinyatakan reaksi kimia dan difusi mengontrol (Johnstone dan Thring, 1957). Untuk memastikan model mana yang paling baik, maka dibuat Tabel 2 dimana nilai  $R^2$ , SSE dan ralat rata-rata dapat dianalisa.

**Tabel 2. Nilai  $R^2$ , SSE dan ralat pada berbagai model dan suhu pada pengadukan 400 rpm.**

Suhu	Model	$R^2$	SSE	Ralat
30°C	12	0,940	$8,640.10^{-6}$	50,92 %
	123	0,939	$8,504.10^{-6}$	51,07 %
40°C	12	0,984	$1,323.10^{-5}$	55,40 %
	123	0,983	$1,347.10^{-5}$	56,23 %
50°C	12	0,975	$4,577.10^{-5}$	12,37 %
	123	0,975	$4,674.10^{-5}$	12,70 %
60°C	12	0,992	$6,198.10^{-5}$	9,05 %
	123	0,993	$5,703.10^{-5}$	8,48 %
70°C	12	0,953	$6,705.10^{-4}$	14,63 %
	123	0,948	$7,394.10^{-4}$	15,45 %

Dari Tabel 2 secara umum nilai  $R^2$ , SSE dan ralat rata-rata Model 12 lebih baik dari Model 123, sehingga dapat dinyatakan pada tahap pengadukan difusi melalui cairan film dan reaksi kimia mengontrol. Model 13 (reaksi kimia dan difusi melalui lapisan produk padat (*cake*) mengontrol) tidak mungkin terjadi dalam kenyataan, karena begitu padatan menempati daerah lapisan film maka yang berlaku adalah Model 3. Hal ini menunjukkan terbentuknya produk padat selama proses pengadukan belum mengganggu daerah lapisan film. Selanjutnya dicari hubungan antara koefisien transfer masa cairan ( $k_l$ ) terhadap T dengan persamaan Stokes-Einstein dimana didapat hubungan linear antara  $T/\mu$  terhadap  $k_l$ . Hubungan antara koefisien transfer masa cairan ( $k_l$ ) terhadap T adalah :

$$k_{l1} = 1.59.10^{-08} T/\mu - 7.71.10^{-06} \text{ (m/detik)} \dots \dots \dots (17).$$

Sebagai pembandingan nilai  $k_l$  untuk KOH =  $4,3.10^{-6}$  m/s sedang NaOH =  $1,15.10^{-6}$  m/s. (Levenspiel, 1993)

Model kinetika reaksi yang tepat pada tahap pengadukan adalah Model 12 (difusi melalui cairan film dan reaksi kimia mengontrol), sehingga persamaan yang tepat adalah :

$$\frac{t}{\tau_{12}} = \ln(1 - X_B)^{-0.5} + ((1 - X_B)^{-0.5} - 1) \dots \dots \dots (18).$$

$$\frac{1}{\tau_{12}} = \frac{1}{\tau_l} + \frac{1}{\tau_r} \dots \dots \dots (19).$$

## F. Kesimpulan

Reaksi vanillin dan siklopentanon menggunakan katalis HCl 37 % dengan perbandingan mol vanillin:siklopentanon:HCl = 2:1:1 secara batch dengan range suhu 303-343 K menghasilkan PGV-O. Dengan kinetika reaksi yang mengikuti *shrinking core model* (SCM), proses reaksi pada waktu pengadukan dari menit ke 0 sampai 15 laju difusi melalui lapisan film dan reaksi kimia mengontrol, dengan  $k_r = 436,06 e^{-6221.6/T}$  (m/detik) dan  $k_{l1} = 1.59.10^{-08} T/\mu - 7.71.10^{-06}$  (m/detik).

## G. Daftar Lambang

$C_{A1}$  = konsentrasi A (Siklopentanon) di fase cair, mol/m<sup>3</sup>  
 $C_{A0}$  = konsentrasi Siklopentanon mula-mula, mol/m<sup>3</sup>  
 $dN_A$  = perubahan konsentrasi Siklopentanon  
 $dN_B$  = perubahan konsentrasi Vanillin  
 $dt$  = perubahan waktu  
 $D_e$  = koefisien difusifitas efektif dari reaktan cair dalam lapisan produk, m<sup>2</sup>/s  
 $k_r$  = konstanta kecepatan reaksi, m/s  
 $k_l$  = koefisien transfer massa antara cairan dan partikel, m/s  
 $L$  = panjang rata-rata padatan vanillin mula-mula, m  
 $R$  = jari-jari vanillin rata-rata awal, m  
 $r_A$  = Laju reaksi Siklopentanon  
 $r_B$  = Laju reaksi vanillin  
 $r_c$  = jari-jari permukaan terhadap pusat silinder vanillin, m  
 $\rho_B$  = molar volum vanillin, mol/m<sup>3</sup>

$S_{ex}$  = luas permukaan vanillin awal,  $m^2$   
 $t_{De}$  = waktu proses selama difusi melalui lapisan padatan mengontrol  
 $t_l$  = waktu proses selama difusi melalui lapisan film mengontrol, menit  
 $t_r$  = waktu selama reaksi kimia mengontrol, menit  
 $\tau$  = konstanta, menit

#### **H. Daftar Pustaka**

- Da'i, M., 1998, "Pengaruh Gugus Diketon terhadap Daya Reduksi Kurkumin dan Turunannya pada Ion Ferri", Skripsi, Fak. Farmasi UGM, Yogyakarta.
- Johnstone, R.E., and Thring, M.W., 1957, "Pilot Plants, Models, and Scale-up Methods in Chemical Engineering", Mc. Graw Hill Book Company, New York.
- Kodak, 1961, "Film-Forming Photosensitive Polimers", Chem. Abstrs, Vol. 55, p. 11154h.
- Kurniawati, I., 1999, "Metoda Analisis Kuantitatif Pentagamanuvon-O dan Heksagamanuvon-O Secara Spektrofotometri", Skripsi, Fak. Farmasi UGM, Yogyakarta
- Levenspiel, O., 1993, "The Chemical Reactor Omnibook", Osu Book Stores, Inc., Oregon, p. 1-5, 41-14, 55.1-55.25
- Mosig, J., Gooding, C.H., Wheeler, A.P., 1997, "Kinetic and Thermal Characterization of the Hydrolysis of Polysuccinimide", Ind. Eng. Chem. Res. 36, 2163-2170
- Nugroho, A., 1998, "Sintesa 2-5-Bis(4'-Hidroksi-3'-Metoksibenzilidin) Siklopentanon dengan variasi suhu 28° C, 38° C, 48° C pada Fase Pengadukan", Skripsi, Fak. Farmasi UGM, Yogyakarta.
- Pabon, J.J.H., 1964, "A Synthetic of Curcumin and related compounds", Rec. Trav. Chim., Pays Bas, p. 83,379-386.
- Perry, R.H., Green, D.W., 1997, "Perry's Chemical Engineers Handbook", 7<sup>th</sup> ed., McGraw Hill, USA, p. 5-48
- Sardjiman, 2000, "Synthesis of Some New Series of Curcumin Analogues, Anti Oxidative, Anti Inflammation, Anti Bacterial Activities and Qualitative Struture Activity Relationship", A Desertation, Departement of Pharmaeceutical, Gadjah Mada University, hal. 1,12-15,23.